

ICM C09D005-44

42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)

N.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 06220371	A2	19940809	JP 1993-34719	19930127
PRAI	JP 1993-34719		19930127		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 06220371	ICM	C09D005-44

- AB The title compns. contain  $\geq 1$  W compds. selected from tungstic acid (I), WSi<sub>2</sub>, Fe tungstate, and W oxide. Thus, 1900 parts Epon 1004 was dissolved in Bu Cellosolve, then treated with 124 parts Et<sub>2</sub>NH to give an epoxy resin amine adduct. The adduct was treated with ketimine-terminated polyamide [obtained by refluxing Versamid 460 in Me(Me<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)CO] to give a resin varnish, 103 parts of which (solid content 70 parts) was stirred with 30 parts (as solid) xylylene diisocyanate 2-ethylhexyl alc. blocked product, then mixed with water to give a clear emulsion, which was mixed with a pigment paste containing I. and carbon black, then diluted with water to give a coating composition. Then, dull-finished steel sheets pretreated with Zn phosphate (cathode) was immersed in the coating composition and deposited at 300 V to form approx. 20- $\mu$ m coating films, which were washed with water and baked to give impact- and corrosion-resistant cured films.
- ST cationically electrodeposited coating corrosion resistant; tungsten compd cationically electrodeposited coating
- IT Electrodeposits and Electroplates  
(corrosion-resistant; cationically electrodeposited coating compns. with good corrosion resistance containing tungsten compds.)
- IT Polyamides, uses  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(epoxy, cationically electrodeposited coating compns. with good corrosion resistance containing tungsten compds.)
- IT Epoxy resins, uses  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(polyamide-, cationically electrodeposited coating compns. with good corrosion resistance containing tungsten compds.)
- IT 1314-35-8, Tungsten oxide, uses 7783-03-1, Tungstic acid  
12039-88-2, Tungsten disilicide 12771-04-9, Iron tungstate  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(cationically electrodeposited coating compns. with good corrosion resistance containing tungsten compds.)
- IT 109-89-7DP, Diethylamine, reaction products with Epon 1004, polymers with Versamid 460 25068-38-6DP, Epon 1004, reaction products with diethylamine, polymer with Versamid 460 111483-95-5DP, Versamid 460, polymer with diethylamine-treated Epon 1004  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(coating binder; cationically electrodeposited coating compns. with good corrosion resistance containing tungsten compds.)
- IT 12597-69-2, Steel, miscellaneous  
RL: MSC (Miscellaneous)  
(dull-finished, zinc phosphate-treated, coating substrate; cationically electrodeposited coating compns. with good corrosion resistance containing tungsten compds.)

DERWENT-ACC-NO: 1994-291103

DERWENT-WEEK: 199436

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cationic electrodeposition coating compsn for  
forming anti-corrosive coating film - contains tungsten  
cpd e.g. tungsten oxide

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI PAINT CO LTD[KAPA]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0034719 (January 27, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 06220371 A	August 9, 1994	N/A
006 C09D 005/44		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06220371A	N/A	1993JP-0034719
January 27, 1993		

INT-CL (IPC): C09D005/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06220371A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains at least one tungsten cpd. (A) selected from H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>,  
WSi<sub>2</sub>,  
FeWO<sub>4</sub>, and tungsten oxide (WO<sub>2</sub> or WO<sub>3</sub>).

Pref. content of (A) is 0.1-10 wt.% as W to solids content of the  
coating  
compsn. (A) is added into the cationic electrodeposition coating  
compsn. as a  
paste obtd. by dispersing (A) in dispersant resin (B).

A base resin for the cationic electrodeposition coating compsn.  
and/or (B) may  
be selected from internally or externally curable epoxy, acrylic,  
polybutadiene, alkyd and polyester type cationic electrodeposition

coating  
resins, pref. amine/epoxy resin adducts e.g. polyamine resin.

USE/ADVANTAGE - The cationic electrodeposition coating compsn. forms  
a good  
anticorrosive coating film without using Pb or Cr contg. rust  
preventive  
pigment which has environmental problems.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CATION ELECTRODEPOSIT COATING COMPOSITION FORMING ANTI  
CORROSION

COATING FILM CONTAIN TUNGSTEN COMPOUND TUNGSTEN OXIDE

DERWENT-CLASS: A82 G02 M11

CPI-CODES: A11-B05A; A12-B01; G02-A05E; M11-G;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1522U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47 ; P0839\*R F41 D01 D63 ; P0840 P0839  
F41 D01 D63 ; P1105\*R D01 F07

Polymer Index [1.2]

017 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ;  
H0000  
; P0328 ; P0339

Polymer Index [1.3]

017 ; P0088\*R

Polymer Index [1.4]

017 ; ND01 ; ND04 ; K9643 K9621 ; Q9999 Q7136 Q7114 ; B9999  
B4988\*R

B4977 B4740 ; N9999 N7056 N7034 N7023 ; N9999 N7147 N7034 N7023  
; K9483\*R ; K9676\*R

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0226 0231 1093 1282 1288 2020 2420 2718 3182 3194 3293

Multipunch Codes: 017 02& 04- 117 122 143 146 153 226 23- 231 431 47&  
473 477

51& 52& 58& 656 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-132854

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220371

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 9 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 5/44

識別記号

P R K

庁内整理番号

7211-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-34719

(22)出願日 平成 5 年(1993) 1 月 27 日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番 1 号

(72)発明者 安岡 善雄

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 17 番 1 号 関  
西ペイント株式会社内

(72)発明者 久米 政文

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 17 番 1 号 関  
西ペイント株式会社内

(72)発明者 羽石 秀彦

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 17 番 1 号 関  
西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

(57)【要約】

【構成】 タングステン酸、二ケイ化タングステン、タングステン酸鉄、酸化タングステンから選ばれた少なくとも 1 種のタングステン化合物を含有するカチオン電着塗料組成物。

【効果】 本発明組成物を用いれば、公害対策上問題のある鉛化合物やクロム化合物などの防錆顔料を使用せずに、優れた防食性を有する電着塗膜が提供できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン酸、ニケイ化タングステン、タングステン酸鉄、酸化タングステンから選ばれた少なくとも1種のタングステン化合物を含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】 上記タングステン化合物を塗料固形分に基づいて金属換算で0.1～10重量%の範囲内で含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 上記タングステン化合物を分散用樹脂で分散してなるペースト状物として配合せしめる請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に防錆性に優れた塗膜を形成しうる電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】電着塗料は、つまわり性に優れ、また耐久性や防食性などの性能に優れた塗膜を形成することができるため、従来より、それらの性能が要求される用途分野、例えば自動車車体の塗装、電気器具の塗装等に広く採用されている。

【0003】電着塗料には、その防食性を一層向上させるために、しばしば防錆顔料、例えばクロム酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸ストロンチウムなどの鉛化合物やクロム化合物が配合されているが、該化合物は非常に有害な物質であり、公害対策上その使用には問題がある。そこで該鉛化合物等に代わる無毒性ないし低毒性の防錆顔料として、従来、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、リンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸亜鉛などの使用が検討されてきたが、これらの化合物は、前述の鉛化合物やクロム化合物ほどの防錆能をもたず、また亜鉛系顔料では電着塗料浴中で不安定な面もあり、実用的には満足できるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は、公害対策上問題のある前述の如き防錆顔料を使用することなく、それと同等ないしそれ以上の優れた防食性を有する塗膜を形成しうるカチオン電着塗料組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電着塗料において鉛化合物やクロム化合物と同等ないしそれ以上の優れた防錆能を発揮する金属種について鋭意研究を重ねた結果、ある種のタングステン化合物を電着塗料中に配合することにより、非常に防食性に優れた電着塗膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、タングステン酸、ニケイ化タングステン、タングステン酸鉄、酸化タングステ

2

ンから選ばれた少なくとも1種のタングステン化合物を含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物を提供するものである。

【0007】本発明において用いられるタングステン化合物は、タングステン酸、ニケイ化タングステン、タングステン酸鉄、一酸化タングステン、二酸化タングステン、三酸化タングステンなどの酸化タングステンから少なくとも1種選ばれ、これらはそれぞれ単独又は2種以上組合せて使用することができる。これらのうち特にタングステン酸が好適である。

【0008】上記タングステン化合物の配合量は、塗料固形分に対し広い範囲にわたって変えることができるが、通常は金属換算で0.1～10重量%、特に1～3重量%の範囲が好適である。

【0009】上記タングステン化合物のカチオン電着塗料組成物への導入は、分散用樹脂と分散してなるペースト状物として、すなわちエナメル化したものを配合することにより行なうことができる。上記分散用樹脂としては、後述するカチオン電着塗料用基体樹脂として列記のものを使用することができ、特にエポキシ系3級アミン型、アクリル系4級アンモニウム塩型、エポキシ系4級アンモニウム塩型の樹脂が好適に使用できる。

【0010】上記タングステン化合物と分散用樹脂とのエナメル化は、通常の電着塗料組成物への顔料類の配合と同様に行なうことができ、具体的には、タングステン化合物を分散用樹脂等とともにボールミルなどの分散混合機中で分散処理してペースト状に調製することができる。その際上記タングステン化合物とともに顔料類を分散してもよい。かかる調製された顔料ペーストとして塗料用バインダー（ベヒクル）樹脂成分等に配合することができ、タングステン化合物の粉末が十分粉碎されることにより、防食能の向上が期待できる。

【0011】上記タングステン化合物とともに分散しうる顔料類としては、通常電着塗料に使用される顔料であれば特に制限なく任意の顔料が使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどの着色顔料；クレー、マイカ、バリタ、タルク、炭酸カルシウム、シリカなどの体質顔料；リンモリブデン酸アルミニウム、トリポリリン酸アルミニウムなどの防錆顔料が挙げられる。

【0012】本発明のカチオン電着塗料組成物は、基体樹脂としてエポキシ系、アクリル系、ポリブタジエン系、アルキド系、ポリエステル系のいずれの樹脂でも使用することができるが、なかでも例えばアミン付加工エポキシ樹脂に代表されるポリアミン樹脂が特に好ましく使用できる。

【0013】上記アミン付加工エポキシ樹脂としては、例えば、(i) ポリエポキシ化合物と1級モノー及びポリアミン、2級モノー及びポリアミン又は1, 2級混合ポリアミンとの付加物（例えば米国特許第3, 984,

299号明細書参照) ; (ii) ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー及びポリアミンとの付加物 (例えば米国特許第4, 017, 438号明細書参照) ; (iii) ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物 (例えば特開昭59-43013号公報参照) などが挙げられる。

【0014】上記アミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400~4, 000、更に好ましくは800~2, 000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。該ポリエポキシド化合物の形成のために用いうるポリフェノール化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0015】該ポリエポキシド化合物はポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと一部反応させたものであってもよく、更にまた、ε-カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

【0016】上記基体樹脂は、外部架橋型及び内部(又は自己)架橋型のいずれのタイプのものであってもよく、外部架橋型の樹脂の場合に併用される硬化剤としては、例えば(ブロック)ポリイソシアネート化合物やアミノ樹脂等の従来から既知の架橋剤であることができ、特にブロックポリイソシアネート化合物が好ましい。また、内部架橋型の樹脂としてはブロックポリイソシアネート基を導入したものが好適である。

【0017】上記外部架橋型で使用するブロックイソシアネート化合物は、各々理論量のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物であることができる。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシ

アネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族のポリイソシアネート化合物及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。

【0018】一方、前記イソシアネートブロック剤はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックイソシアネート化合物は常温において安定で且つ約100~200℃に加熱した際、ブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えばε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等が挙げられる。

【0019】これらのうち、オキシム系及びラクタム系のブロック剤は、比較的低温で解離するブロック剤であるため、電着塗料組成物の硬化性の点から特に好適である。

【0020】ブロックイソシアネート基を基体樹脂分子中に有して自己架橋するタイプにおける基体樹脂中へのブロックイソシアネート基の導入方法は従来既知の方法を用いることができ、例えば部分ブロックしたポリイソシアネート化合物中の遊離のイソシアネート基と基体樹脂中の活性水素含有部とを反応させることによって導入することができる。

【0021】基体樹脂の中和・水性化は、通常、該樹脂をギ酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸で中和して水溶化・水分散化することによって行なうことができる。

【0022】本発明のカチオン電着塗料組成物には、必要に応じて、有機溶剤、顔料分散剤、塗面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。

【0023】また本発明組成物には、場合により、硬化触媒として有機錫化合物を配合することができる。該有機錫化合物としては例えば、ジブチル錫オキサライド、ジオクチル錫オキサライドなどの有機錫酸化物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどの脂肪族又は芳香族カルボン酸のアルキル錫化合物等が例示できる。かかる有機錫化合物の配合量や配合法等は従来一般に採用され

ているものと同様とすることができる。

【0024】本発明のカチオン電着塗料組成物は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができ、通常の鉄系鋼板面だけでなく、アルミニウム系鋼板面にも有用である。電着塗装は一般には、固形分濃度が約5～40重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～8.0の範囲内に調整した本発明のカチオン電着塗料組成物からなる電着浴を、通常、浴温15～35℃に調整し、負荷電圧100～400Vの条件で行なうことができる。

【0025】本発明の組成物を用いて形成しうる電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般には、硬化塗膜に基いて10～40μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼付け硬化温度は、一般に100～200℃の範囲内が適している。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、特定のタングステン化合物を電着塗料組成物に配合することにより、公害対策上問題のある鉛化合物などの防錆顔料を使用せずに、該\*

\*防錆顔料を配合した場合とほぼ同等の優れた防錆性を有する電着塗膜を与えるカチオン電着塗料組成物を提供することができる。

【0027】本発明の電着塗料組成物においてこのように優れた防錆性が得られる理由は明らかではないが、タングステン化合物が被塗面との界面において何らかの作用を有し、酸素や水などの腐食性物質の被塗面への侵入を抑制するものと推定される。

【0028】

10 【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0029】顔料ペーストの製造

下記表1に示す各配合成分をそれぞれボールミルに加え、40時間分散処理し、配合1～7の顔料ペーストを得た。

【0030】

【表1】

表1

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
顔料ペーストNo.		配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6	配合7
原          料	エポキシ系4級アンモニウム塩型顔料分散用樹脂	5	5	5	5	5	5	5
	タングステン酸	2			2			
	タングステン酸鉄		2					
	ニケイ化タングステン			2				
	チタン白		14		14	14	14	
	精製クレー	10		10				10
	カーボンブラック	1	1	1	1	1	1	1
	塩基性ケイ酸鉛						1	
	トリポリリン酸アルミニウム							1
	ジオクチル錫オキサイド	3	3	3		3	3	3
脱イオン水		15.3	31.3	15.3	19.3	23.3	27.3	11.4

【0031】実施例1

エボン1004(\*1)1,900部をブチルセロソルブ1,012部に溶解し、ジエチルアミン124部を80～100℃で滴下後120℃で2時間保持して、アミン価47をもつエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。

【0032】次にアミン価100をもつダイマー酸タイプポリアミド樹脂〔商品名「バーサミド460」、ヘンケル白水(株)製〕1,000部をメチルイソブチルケ※50

※トン429部に溶かし、130～150℃に加熱還流し、生成水を留去して該アミド樹脂の末端アミノ基をケチミンに変えた。このものを150℃で約3時間保持し、水の留出が停止してから60℃に冷却する。ついでこのものを前記エポキシ樹脂-アミン付加物に加えて100℃に加熱し、1時間保持後室温に冷却して固形分68%及びアミン価65のエポキシ樹脂-アミノ-ポリアミド付加樹脂のワニスを得た。

【0033】上記で得たワニス103部（樹脂固形分で70部）、キシリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部（固形分で）、10%酢酸15部を配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水150部を強く攪拌しながら約15分間かけて滴下し、固形分33.6%のカチオン電着用クリアーエマルジョンを得た。このクリアーエマルジョン298部に前記表1の配合1に示す処方の顔料ペースト36.3部を攪拌しながら加え、脱イオン水271.3部で希釈してカチオン電着塗料を得た。

（\*1）エポン1004：油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量約950を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂。

【0034】実施例2、3及び比較例1～3  
実施例1において配合1の顔料ペーストのかわりにそれぞれ上記表1の配合2、3、5～7に示す処方の顔料ペーストを使用する以外は実施例1と同様の操作を行ない、表1に示すカチオン電着塗料を得た。

【0035】実施例4  
実施例1において配合1の顔料ペーストのかわりに上記表1の配合4に示す顔料ペーストを使用し、クリアーエマルジョン作成時にジブチル錫ジラウレート2部を加える以外は実施例1と同様の操作を行ない、実施例4のカチオン電着塗料を得た。

【0036】塗装試験  
実施例1～4及び比較例1～3で得た電着塗料中に、パルボンド#3030（日本パーカラライジング社製、リン酸亜鉛処理剤）で化成処理した0.8×150×70mmの冷延ガル鋼板を浸漬し、それをカソードとして電着塗装を行なった。電着条件は電圧300Vで、膜厚（乾燥膜厚に基づいて）約20μmの電着塗膜を形成し、水洗した後、焼付けを行なった。焼付けは雰囲気温度を4段階とし、焼付け時間を20分間として電気熱風乾燥器を用いて行なった。得られた塗装板の性能試験結果を下記表2に示す。

【0037】

【表2】

8  
表2

試験項目	例 No.	焼 付 温 度			
		150℃	160℃	170℃	180℃
防食性 (*2)	実施例1	○	○	○	○
	〃 2	○	○	○	○
	〃 3	○	○	○	○
	〃 4	○	○	○	○
	比較例1	△	△	○	○
	〃 2	○	○	○	○
硬化性 (*3)	〃 3	△	△	○	○
	実施例1	○	○	○	○
	〃 2	○	○	○	○
	〃 3	○	○	○	○
	〃 4	○	○	○	○
	比較例1	△	○	○	○
耐衝撃性 (*4)	〃 2	○	○	○	○
	〃 3	○	○	○	○
	〃 4	○	○	○	○
	比較例1	×	○	○	○
	〃 2	○	○	○	○
	〃 3	△	○	○	○
3コ 1鮮 ト映 性 (*5)	実施例1	○	○	○	○
	〃 2	○	○	○	○
	〃 3	○	○	○	○
	〃 4	○	○	○	○
	比較例1	×	○	○	○
	〃 2	○	○	○	○
〃 3	〃 3	△	○	○	○

【0038】性能試験は下記の方法に従って実施した。

（\*2）防食性：素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカットキズを入れ、これをJIS Z2371に準じて840時間塩水噴霧試験を行ない、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって評価した。

◎：錆またはフクレの最大幅がカット部より1mm未満（片側）。

○：錆またはフクレの最大幅がカット部より1mm以上2mm未満（片側）。

△：錆またはフクレの最大幅がカット部より2mm以上3mm未満（片側）でかつ平面部にブリストがかなり目だつ。

×：錆またはフクレの最大幅がカット部より3mm以上でかつ塗面全面にブリストの発生がみられる。

【0039】（\*3）硬化性：得られた各電着塗板の塗面を、メチルイソブチルケトンをしみこませた4枚重ねのガーゼで圧力約4kg/cm<sup>2</sup>で約3～4cmの長さを20往復こすった時の塗面外観を目視で評価した。

○：塗面にキズが認められない。

△：塗面にキズが認められるが素地はみえない。

×：塗膜が溶解し、素地がみえる。

50 【0040】（\*4）耐衝撃性：デュボン式衝撃試験機



を用いて、撃心の直径1/2インチ、落錘高さ50cm、測定雰囲気20℃の条件で試験を行ない、衝撃を受けた凹部を目視で評価した。

○：異常なし。

△：細かな亀裂が少しみられる。

×：大きなワレがみられる。

【0041】(\*5)3コート鮮映性：電着塗面上に、関西ペイント社製アミノアルキド系中塗塗料「アミラックTP-37グレー」をスプレー塗装により乾燥膜厚が約35ミクロンとなるよう塗装し、140℃で20分間

焼付けた後、さらに、その上に関西ペイント社製アミノアルキド系上塗塗料「アミラックTM13白」をスプレー塗装により乾燥膜厚が約35ミクロンとなるよう塗装し、140℃で20分間焼付けた塗板の鮮映性を写像性測定器（スガ試験機（株）製）を用いて評価した。

◎：測定値が80以上

○：測定値が75以上80未満

△：測定値が70以上75未満

×：測定値が70未満

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the electrodeposition paint constituent which can form the paint film excellent in rust-proofing nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an electrodeposition paint can form the paint film which was excellent in throwing power of electrolytic colouring, and was excellent in engine performance, such as endurance and anti-corrosiveness, it is conventionally adopted as paint of the application field as which those engine performance is required, for example, an automobile car body, paint of an electric appliance, etc. widely.

[0003] Although lead compounds and chromium compounds, such as a rust preventive pigment, for example, a lead chromate, a basic lead silicate, and strontium chromate, are often blended with it in order to raise the anti-corrosiveness in an electrodeposition paint further, this compound is the very harmful matter and there is a problem in the use on an antipollution measure. Then, as an avirulent thru/or low toxic rust preventive pigment which replaces this lead compound etc., although use of phosphoric-acid zinc, phosphoric-acid iron, aluminium phosphate, calcium phosphate, molybdic-acid zinc, molybdic-acid calcium, a zinc oxide, ferrous oxide, molybdophosphoric acid aluminum, molybdophosphoric acid zinc, etc. has been considered conventionally, these compounds do not have the rust-proofing ability like an above-mentioned lead compound or an above-mentioned chromium compound, and they also have an unstable field in an electrodeposition paint bath, and it cannot be satisfied [ compounds ] with a zinc system pigment of ability practical.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The main purpose of this invention is offering the cation electrodeposition paint constituent which can form the paint film equivalent to it which is, carries out and has the outstanding anti-corrosiveness beyond it, without using the rust preventive pigment like the above-mentioned with an antipollution measure top problem.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the electrodeposited paint film which was very excellent in anti-corrosiveness being obtained by blending a certain kind of tungsten compound into an electrodeposition paint, as a result of repeating research wholeheartedly in an electrodeposition paint about the metal kind equivalent to a lead compound or a chromium compound which is, carries out and demonstrates the outstanding rust-proofing ability beyond it.

[0006] That is, the cation electrodeposition paint constituent characterized by this invention containing a tungstic acid and at least one sort of tungsten compounds chosen from a tungsten, tungstic-acid iron, and tungstic oxide 2 \*\*\*\*\* is offered.

[0007] the tungsten compound used in this invention -- a tungstic acid -- at least one sort is chosen from tungstic oxide, such as a tungsten, tungstic-acid iron, 1 tungstic oxide, a tungsten dioxide, and a tungstic

trioxide, 2 \*\*\*\*\* , and these are independent respectively -- or two or more sorts can be used, combining. A tungstic acid is [ especially among these ] suitable.

[0008] Although the loadings of the above-mentioned tungsten compound are changeable over the large range to coating solid content, 1 - 3% of the weight of the range is usually especially suitable for them 0.1 to 10% of the weight at metal conversion.

[0009] Installation to the cation electrodeposition paint constituent of the above-mentioned tungsten compound can be performed by blending what was enamel-ized as the resin for distribution, and a paste-like object which it comes to distribute. As the above-mentioned resin for distribution, the thing of a listing can be used as base resin for cation electrodeposition paints mentioned later, and the resin of an epoxy system tertiary amine mold, an acrylic quarternary-ammonium-salt mold, and an epoxy system quarternary-ammonium-salt mold can use it suitably especially.

[0010] Enamel-ization with the above-mentioned tungsten compound and the resin for distribution can be performed like combination of the pigments to the usual electrodeposition paint constituent, can carry out distributed processing of the tungsten compound in distributed mixers, such as a ball mill, with the resin for distribution etc., and, specifically, can prepare it in the shape of a paste. Pigments may be distributed with the above-mentioned tungsten compound in that case. It can blend with the binder (vehicle) resinous principle for coatings etc. as this prepared pigment paste, and improvement in corrosion prevention ability can be expected by grinding the powder of a tungsten compound enough.

[0011] If it is the pigment usually used for an electrodeposition paint as pigments which may be distributed with the above-mentioned tungsten compound, especially, the pigment of arbitration can be used without a limit, for example, rust preventive pigments, such as extender; molybdophosphoric acid aluminum, such as color pigment; clay, such as titanium oxide, carbon black, and red ocher, a mica, a baryta, talc, a calcium carbonate, and a silica, and Tripoli aluminium phosphate, will be mentioned.

[0012] Although the cation electrodeposition paint constituent of this invention can be used [ which resin of an epoxy system, acrylic, a poly-butadiene system, an alkyd system, and a polyester system, or ] as base resin, the polyamine resin represented by for example, the amine addition epoxy resin especially can use it preferably especially.

[0013] As the above-mentioned amine addition epoxy resin, for example (i) poly epoxide compound, the 1st class Monod, and polyamine, The 2nd class Monod And polyamine Or an addition product with the 1 or 2nd class mixing polyamine ; (For example, refer to U.S. Pat. No. 3,984,299 specification) (ii) the 2nd class Monod who has a poly epoxide compound and the ketimine-ized 1st class amino group and an addition product (for example, refer to U.S. Pat. No. 4,017,438 specification);(iii) poly epoxide compound with polyamine, and the ketimine-ized 1st class amino group The reactant (for example, refer to JP,59-43013,A) obtained according to etherification with the hydroxy compound which it has is mentioned.

[0014] The poly epoxide compound used for manufacture of the above-mentioned amine addition epoxy resin is a compound which has an epoxy group in [ two or more ] 1 molecule, generally, 400-4,000, and the thing that has the number average molecular weight of 800-2,000 within the limits still more preferably are preferably suitable, and at least 200 and its thing especially obtained by the reaction of a polyphenol compound and epichlorohydrin are desirable. As a polyphenol compound which can be used for formation of this poly epoxide compound For example, screw (4-hydroxyphenyl) -2, 2-propane, 4, and 4-dihydroxy benzophenone, A screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1-ethane, screw - (4-hydroxyphenyl) -1, 1-isobutane, A screw (4-hydroxy-tert-butyl-phenyl) -2, 2-propane, Screw (2-hydroxy naphthyl) methane, 1, 5-dihydroxy naphthalene, Screw (2, 4-dihydroxy phenyl) methane, tetrapod (4-hydroxyphenyl) - 1, 1, 2, and 2-ethane, 4, and 4-dihydroxy diphenylsulfone, a phenol novolak, a cresol novolak, etc. are mentioned.

[0015] This poly epoxide compound may be made to react in part with polyol, polyether polyol, polyester polyol, a polyamide amine, polycarboxylic acid, the poly isocyanate compound, etc., and may carry out the graft polymerization of epsilon-caprolactone, the acrylic monomer, etc. further again.

[0016] You may be the thing of which type of an external bridge formation mold and an internal (or self) bridge formation mold, and as a curing agent which is used together in the case of the resin of an

external bridge formation mold, the above-mentioned base resin can be the cross linking agent of known [ former /, such as the poly isocyanate compound and amino resin, ], for example (block), and its block poly isocyanate compound is especially desirable. Moreover, what introduced the block poly isocyanate radical as resin of an internal bridge formation mold is suitable.

[0017] The block isocyanate compound which can be used with the above-mentioned external bridge formation mold can be an addition reaction product of the poly isocyanate compound of the amount of theory, and an isocyanate block agent respectively. As this poly isocyanate compound, for example Tolylene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, a screw (isocyanate methyl) cyclohexane, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Aromatic series, such as methylene di-isocyanate and isophorone diisocyanate, To the excessive amount of the poly isocyanate compounds of an alicycle group or aliphatic series, and these isocyanate compounds, ethylene glycol, The end isocyanate content compound which low-molecular active hydrogen content compounds, such as propylene glycol, trimethylol propane, hexane triol, and castor oil, are made to react, and is obtained is mentioned.

[0018] On the other hand, said isocyanate block agent is added to the isocyanate radical of the poly isocyanate compound, and is blocked, and in ordinary temperature, it is stable, and when the block isocyanate compound generated by addition is heated at about 100-200 degrees C, it is desirable [ a compound ] that it is what dissociates a block agent and can reproduce the isocyanate radical of isolation. as a block agent which satisfies such requirements, ether alcohol system compounds [ , such as aromatic series alkyl alcohols; ethylene glycol monobutyl ether, ], such as fatty alcohol; phenyl carbinols, such as phenol system compound; n-butanols, such as oxime system compound; phenols, such as lactam system compound; methylethyl ketoxime, such as epsilon caprolactam and gamma-butyrolactam, and a cyclohexanone oxime, Para-t-butylphenol, and cresol, and 2-ethylhexanol, and methylphenylcarbinol, etc. are mentioned, for example.

[0019] Since the block agent of an oxime system and a lactam system is a block agent comparatively dissociated at low temperature, it is [ among these ] suitable especially from the point of the hardenability of an electrodeposition paint constituent.

[0020] It has the block isocyanate radical in the base pitch child, and the introductory approach of the block isocyanate radical to the inside of the base resin in the type which carries out self-bridge formation can be introduced by making the isocyanate radical of isolation in the poly isocyanate compound which could use the approach of the conventional known, for example, carried out the regional block, and the active hydrogen content section in base resin react.

[0021] Neutralization and aqueosity-ization of base resin can usually be performed by neutralizing and forming this resin into aqueous-izing and moisture powder by water soluble organic acids, such as a formic acid, an acetic acid, and a lactic acid.

[0022] Coating additives, such as an organic solvent, a pigment agent, and a painted-surface regulator, can be blended with the cation electrodeposition paint constituent of this invention if needed.

[0023] Moreover, an organic tin compound can be blended with this invention constituent as a curing catalyst by the case. As this organic tin compound, aliphatic series, such as organic stannic acid ghost; dibutyl tin JIRAU rates, such as for example, dibutyl tin oxide and dioctyl tin oxide, a dioctyl tin JIRAU rate, dibutyl tin diacetate, dioctyl tin benzoate oxy-\*\* dibutyl tin benzoate oxy-\*\* dioctyl tin JIBENZOETO, and dibutyl tin JIBENZOETO, or the alkyl tin compound of aromatic carboxylic acid can be illustrated. Loadings, the blending method, etc. of this organic tin compound can be made to be the same as that of what is generally adopted conventionally.

[0024] The cation electrodeposition paint constituent of this invention can be painted on a desired base material front face by cation electropainting, and is useful not only to the usual iron system steel plate side but an aluminum system steel plate side. Generally, it dilutes with deionized water etc. so that solid content concentration may become about 5 - 40 % of the weight, and the electrodeposited bath which consists of a cation electrodeposition paint constituent of this invention which adjusted pH within the limits of 5.5-8.0 further is usually adjusted to 15-35 degrees C of bath temperature, and electropainting is the load electrical potential differences 100-400V. It can carry out on conditions.

[0025] Although especially the thickness of the electrodeposited paint film which can be formed using the constituent of this invention is not restricted, generally it is based on a hardening paint film, and it is 10-40 micrometers. Within the limits is desirable. Moreover, generally as for the printing curing temperature of a paint film, within the limits of 100-200 degrees C is suitable.

[0026]

[Effect of the Invention] According to this invention, the cation electrodeposition paint constituent which gives the electrodeposited paint film which has the outstanding rust-proofing nature almost equivalent to the case where this rust preventive pigment is blended can be offered by blending a specific tungsten compound with an electrodeposition paint constituent, without using rust preventive pigments, such as a lead compound with an antipollution measure top problem.

[0027] Although the reason the rust-proofing nature which was excellent in this way in the electrodeposition paint constituent of this invention is obtained is not clear, a tungsten compound has a certain operation in an interface with the painted surface-ed, and is presumed to be what controls invasion to the painted surface-ed of staining substances, such as oxygen and water.

[0028]

[Example] This invention is not limited by this, although an example is hung up and this invention is explained still more concretely hereafter. In addition, the "weight section" and "% of the weight" are shown the "section" and "%."

[0029] Distributed processing of each combination component shown in the manufacture following table 1 of a pigment paste was added and carried out to the ball mill for 40 hours, respectively, and the pigment paste of combination 1-7 was obtained.

[0030]

[Table 1]

表 1

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
顔料ペーストNo.		配合 1	配合 2	配合 3	配合 4	配合 5	配合 6	配合 7
原          料	エポキシ系4級アンモニウム塩型顔料分散用樹脂	5	5	5	5	5	5	5
	タングステン酸	2			2			
	タングステン酸鉄		2					
	二ケイ化タングステン			2				
	チタン白		14		14	14	14	
	精製クレー	10		10				10
	カーボンブラック	1	1	1	1	1	1	1
	塩基性ケイ酸鉛						1	
	トリポリリン酸アルミニウム							1
	ジオクチル錫オキシサイド	3	3	3		3	3	3
	脱イオン水	15.3	31.3	15.3	19.3	23.3	27.3	11.4

[0031] The example 1 Epon 1004 (\*1) 1,900 section was dissolved in the butyl-cellosolve 1,012 section, the diethylamine 124 section was held at 120 degrees C after dropping by 80-100 degrees C for 2 hours,

and the epoxy resin-amine addition product with amine \*\* 47 was obtained.

[0032] Next, the [trade name "bar SAMIDO 460" and Henkel Hokusui make] made of dimer acid type polyamide resin 1,000 section with amine \*\* 100 was melted in the methyl-isobutyl-ketone 429 section, heating reflux was carried out at 130-150 degrees C, generation water was distilled off, and the end amino group of this amide resin was changed into ketimine. This thing is held at 150 degrees C for about 3 hours, and after the distillate of water stops, it cools at 60 degrees C. Subsequently, this thing was added to said epoxy resin-amine addition product, and it heated at 100 degrees C, it cooled to the room temperature after 1-hour maintenance, and the varnish of 68% of solid content and the epoxy resin-amino-polyamide addition resin of amine \*\* 65 was obtained.

[0033] After blending the varnish 103 section [ which was obtained above ] (they are the 70 sections at resin solid content), 2-ethylhexyl alcohol block ghost 30 section [ of xylylene diisocyanate ] (with solid content), and 10% acetic-acid 15 section and agitating to homogeneity, it applied for about 15 minutes, and was dropped, agitating the deionized water 150 section strongly, and the clear emulsion for cation electrodeposition of 33.6% of solid content was obtained. Agitating the pigment paste 36.3 section of the formula shown in the combination 1 of said table 1 at this clear emulsion 298 section, in addition, it diluted with the deionized water 271.3 section, and the cation electrodeposition paint was obtained.

(\*1) Epon 1004 : oil-ized shell epoxy company make, the bisphenol A mold epoxy resin which has weight per epoxy equivalent 950 [ about ].

[0034] Except using the pigment paste of a formula shown in the combination 2, 3, 5-7 of the above-mentioned table 1 instead of the pigment paste of combination 1 in examples 2 and 3 and one to example of comparison 3 example 1, respectively, the same actuation as an example 1 was performed, and the cation electrodeposition paint shown in Table 1 was obtained.

[0035] The pigment paste shown in the combination 4 of the above-mentioned table 1 instead of the pigment paste of combination 1 in example 4 example 1 was used, except adding the dibutyl tin JIRAU rate 2 section to clear emulsion creation time, the same actuation as an example 1 was performed, and the cation electrodeposition paint of an example 4 was obtained.

[0036] Into the electrodeposition paint obtained in the paint trial examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison, the 0.8x150x70mm cold-rolled dull steel sheet which carried out chemical conversion by PAL bond #3030 (the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make, phosphoric-acid zinc processing agent) was immersed, and electropainting was performed by making it into a cathode. Electrodeposited conditions are electrical-potential-difference 300V. Printing was performed after forming and rinsing the electrodeposited paint film of about 20micro of thickness (based on desiccation thickness). Printing made ambient temperature four steps and was performed using the electric air forced oven by setting printing time amount as for 20 minutes. The performance test result of the obtained paint plate is shown in the following table 2.

[0037]

[Table 2]

表2

試験 項目	例 No.	焼 付 温 度			
		150℃	160℃	170℃	180℃
防 食 性 (*2)	実施例 1	○	◎	◎	◎
	" 2	○	○	◎	◎
	" 3	○	○	◎	◎
	" 4	○	◎	◎	◎
	比較例 1	△	△	○	○
	" 2	○	◎	◎	◎
	" 3	△	△	○	○
硬 化 性 (*3)	実施例 1	○	○	○	○
	" 2	○	○	○	○
	" 3	○	○	○	○
	" 4	○	○	○	○
	比較例 1	△	○	○	○
	" 2	○	○	○	○
	" 3	△	○	○	○
耐 衝 撃 性 (*4)	実施例 1	○	○	○	○
	" 2	○	○	○	○
	" 3	○	○	○	○
	" 4	○	○	○	○
	比較例 1	×	○	○	○
	" 2	○	○	○	○
	" 3	△	○	○	○
3 コ   鮮 ト 映 性 (*5)	実施例 1	◎	◎	◎	◎
	" 2	◎	◎	◎	◎
	" 3	◎	◎	◎	◎
	" 4	○	○	◎	◎
	比較例 1	×	○	◎	◎
	" 2	○	◎	◎	◎
	" 3	△	○	◎	◎

[0038] The performance test was carried out according to the following approach.

(\*2) Anti-corrosiveness : put a cross-cut crack into an electrodeposited paint film with a knife so that a base may be reached, and it is JIS about this. The salt spray test was performed for 840 hours according to Z2371, and the rust from a knife blemish and blistering width of face estimated.

○ : the maximum width of rust or blistering is less than (one side) 1mm from the cut section.

○ : the maximum width of rust or blistering is 1mm or more less than (one side) 2mm from the cut section.

\*\* : -- the maximum width of rust or blistering -- the cut section -- 2mm or more less than (one side) 3mm -- and a blister is considerably conspicuous in the flat-surface section.

x : The maximum width of rust or blistering is 3mm or more from the cut section, and generating of a blister is seen all over the painted surface.

[0039] (\*3) Hardenability : with the gauze of the four-sheet pile into which the painted surface of each obtained electrodeposited color card infiltrated methyl isobutyl ketone, the pressure of about 4kg/cm<sup>2</sup> estimated die length of about 3-4cm, and viewing estimated the painted-surface appearance at the time of 20 round-trip \*\*\*\*\*.

○ : a crack is not accepted in the painted surface.

\*\* : Although a crack is accepted in the painted surface, a base is not in sight.

x : A paint film dissolves and a base is in sight.

[0040] (\*4) Shock resistance : using the E. I. du Pont de Nemours type impact tester, it examined on the conditions of the diameter of 1/2 inch of \*\*\*\*, falling weight height of 50cm, and 20 degrees C of

measurement ambient atmospheres, and viewing estimated the shocked crevice.

O : with no abnormalities.

\*\* : A fine crack is seen for a while.

x : A big crack is seen.

[0041] Three quart image clarity : (\*5) On the electrodeposited painted surface, paint the amino alkyd system intermediate coat "Amylac TP-37 gray" by Kansai Paint Co., Ltd. so that desiccation thickness may become about 35 microns by spray painting. After being burned for 20 minutes at 140 degrees C, the amino alkyd system top coat "Amylac TM13 white" by Kansai Paint Co., Ltd. is further painted on it so that desiccation thickness may become about 35 microns by spray painting. 140 degrees C estimated the image clarity of the color card which was able to be burned for 20 minutes using the image clarity measuring instrument (Suga Test Instruments Co., Ltd. make).

O : -- measured value -- more than 80 O : -- measured value -- less than [ or more 75 80 ] \*\* : -- measured value -- less than [ or more 70 75 ] x : -- measured value -- less than 70

---

[Translation done.]